카올리나이트와 모래에서의 Bioremediation을 위한 Electrokinetic 이온 주입 특성

Electrokinetic Ions Injection into Kaolinite and Sand for Bioremediation

이호창[1], Ho-Chang Lee, 한상재[2], Sang-Jae Han, 김수삼[3], Soo-Sam Kim, 오재일[3], Je-Ill Oh

1) 중앙대학교 토목공학과 대학원, Dept. of Civil Eng., Chungang Univ.
2) 중앙대학교 미래신기술연구소 전임연구원, Researcher, FTIC, Chungang Univ.
3) 중앙대학교 건설환경공학과 교수, Professor, Dept. of Civil & Environmental Eng. Chungang Univ.

SYNOPSIS : Bioremediation is a degradation process of existing organic contaminants in soils and groundwater by indigenous or inoculated microorganisms. This process can provide economical solution as well as safe and effective alternative in remediation technologies. However, it has been suggested that the rate of bioremediation process of organic contaminants by microorganisms can be limited by the concentration of nutrients and TEAs(Terminal Electron Acceptors). In in-situ bioremediation, conventional pumping techniques have been used for supplying these additives. However, the injection of these additives is difficult in low permeable soils, and also hindered by preferential flow paths resulting from heterogeneities in high permeable ground. Therefore, the injection of chemical additives is the most significant concern in in-situ bioremediation.

Most recently, electrokinetic technique has been applied into the bioremediation and the injection characteristics under electrokinetics have not been examined in various soil types. Therefore, in this study, electrokinetic injection method is investigated in kaolinite and sand, and the concentration of ammonium(nutrients) and sulfate(TEAs) in soil is presented.

Key words : Elctrokinetic, Bioremediation, Nutrients and TEAs, Kaolinite, Sand

1. 서 론

박테리아나 균류와 같은 미생물을 이용한 bioremediation 기술은 오염지반의 복원기술 가운데 특히 사질토 지반에서 유류오염물이나 유기물 오염물의 제거에 경제적이고 효과적인 기술이라 할 수 있다. (Charbeneau et al., 1992).

그러나 미생물에 의한 분해는 영양분과 TEAs(Terminal electron acceptors)와 같은 제한인자에 의해 영향을 받게되며, 이들의 공급으로 분해속도는 3배에서 50배까지 증가된다(Lee, 1998).

일반적인 TEAs와 영양분의 공급은 전통적인 펌핑처리방법으로도 가능하나 세립토 지반에 있어서는 낮은 투수성으로 인해 효과가 낮으며, 이때 electrokinetic 주입기술은 매우 효과적인 대안이라 할 수 있다. 또한 높은 투수성의 지반에 대해서도 우선적인 유로가 발생하면 생물학적 처리를 미비하게 만들게 되므로 낮은 투수성의 흙에서뿐만 아니라 균질하지 못한 흙에서 유기물과 중금속의 처리에도 electrokinetic 주입기법은 유용한 공법으로 고려되고 있다(Acar, E. et al., 2000). Bioremediation을 위한 electrokinetic 주입기술은 매우 최근에 발달된 기술로서 아직 실내시험을 통한 검증단계에 있으며, 효과적인 정화를 위해서는 토질특성에 따른 주입분포에 대한 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 새로운 electrokinetic 주입시스템을 이용하여 영양분인 암모늄이온과 TEAs로서 황산염이온을 각각 카올린과 모래시료에 주입하여 그 특성을 비교·분석하였다.

2. 이론적 배경

전기장 하에서의 이온이동은 전기포텐셜차에 의한 이온이동, 전기삼투흐름과 외부의 동수경사에 의한 이류, 화학적 경사에 의한 확산에 의한다. 모래지반에서의 화학물질의 이동은 이류작용에 의해 좌우되며 세립토에서는 물의 이동속도가 매우 작으므로 ($k_h < 1\times10^{-7}$ cm/s) 화학물질의 이동은 주로 이온이동과 확산에 의해 발생할 것이다. 그 각각의 이동 메카니즘을 설명하면 다음과 같다.

전기이온이동을 통해 음극으로 유입되는 음이온은 양극을 향해 이동하고 반대로 양이온은 음극을 향해 이동하게된다. 전기이온이동에 의한 이온의 이동속도는 흡착의 영향을 제외한다면 전압경사, 간극수의 이온농도, 이온의 이동성, 간극의 굴곡도, 간극률에 의존한다.

$$J_{es} = U\tau n i_{es} C_{pf} \tag{2.1}$$

i_{es} : DC전압경사(V/cm)

C_{pf} : 간극수의 이온농도(mol/mL)

U : 이온의 이동성($cm^2/V \cdot s$)

τ : 간극의 굴곡도(Tortuous path)

n : 간극률

J_{es} : 전기이온이동에 의한 이온의 이동속도($mol/cm^2 \cdot s$)

일반적으로 전기삼투의 영향으로 발생하는 이온이동은 음극을 향하며, 외부의 동수경사가 없는 상태에서 이류에 의한 이동속도는 전기삼투계수, 전압경사, 간극수의 이온농도 등에 의존한다.

$$J_a = k_e i_{es} C_{pf} \tag{2.2}$$

k_e : 전기삼투계수($cm^2/V \cdot s$)

J_a : 전기삼투에 의한 이온의 이동속도($mol/cm^2 \cdot s$)

확산에 의한 이동은 이온의 농도경사에 의해 음극(-)과 양극(+)으로 이동할 수 있다. 확산에 의한 이온의 이동속도는 확산계수, 간극의 굴곡도, 간극률, 농도구배에 의존한다.

$$J_D = D\tau n i_c \tag{2.3}$$

D : 확산계수(cm^2/s)

i_c : 농도구배(mol/L · cm)

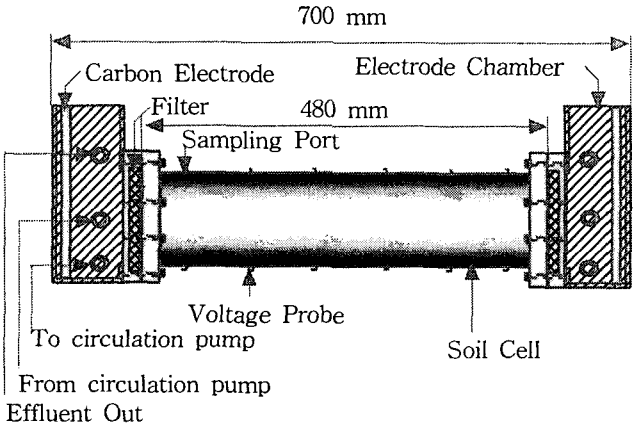
J_D : 확산에 의한 이온의 이동속도.($mol/cm^2 \cdot s$)

Alshawabkeh(1996)은 약간의 동수투수계수와 전기삼투계수의 변화는 이온이동에 특별히 영향을 주지 않는다고 하였고, Thevanayagam et al.(1998)은 이온이동에 의한 이동이 전기삼투에 의한 이류와 확산에 의한 이동속도보다 상대적으로 중요한 요인임을 실험을 통해 검증하였다.

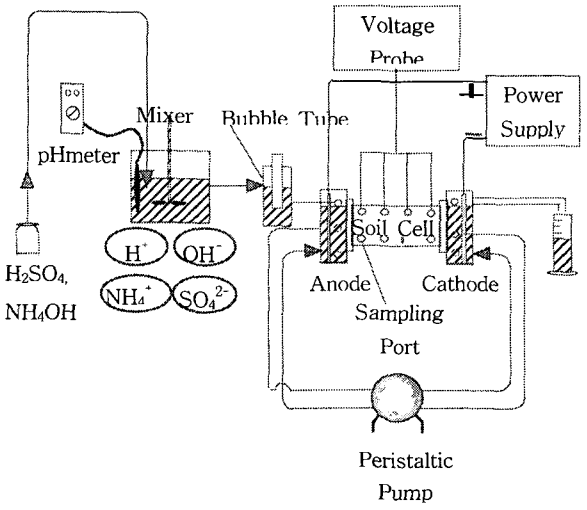
3. Electrokinetic 주입실험

3.1 실험장치

실험장치의 구성은 <그림 1>과 같이 셀 양쪽 극에 pH조절을 위한 전극수조를 설치하고 연동펌프를 이용해 상호순환시켜 양극수조의 H^+와 음극수조의 OH^-를 중화할 수 있도록 하였다. <그림 2>와 같이 양 극에는 전기삼투에 의한 유량을 체크하고 동수경사에 의한 흐름을 방지하기 위해 Bubble tube와 집수실린더를 설치하였으며, 주입이온은 모두 이온상태로 전극수조에 존재한다.



<그림 1> E/K 주입 Unit Cell



<그림 2> E/K 주입 시스템 개략도

3.2 사용시료 및 실험조건

본 실험의 목적은 효과적인 electrokinetic 주입시스템을 개발하기 위해 우선 카올리나이트와 모래시료에서의 주입특성을 연구하는데 있다.

실험에 사용한 하동산 카올린(액성한계 38.3%, 소성한계 27.8%, 비중 2.5)은 유기물 함량이 10.3%이고 통일분류법상 CL로 분류되는 미백색의 흙이며, 모래는 건축용 모래를 구입해 건조 후 60번체(0.25mm)를 통과시킨 유효입경 0.12mm, 균등계수 1.25인 시료이다. 60번체를 통과한 시료는 불순물 제거를 위해 세척 후 약 1일간 수돗물에 담가두었다가 다시 세척 후 건조시켜 사용하였다.

사용한 카올리나이트와 모래의 시료특성을 <표 1>, <표 2>에 제시하였다.

카올린시료는 하중 0.5kg/cm^{2}로 압밀을 실시하여 재조성하였고, 모래시료의 경우는 ASTM D-698의 표준 Proctor 다짐시험에 근거하여 실내에서 제조하였다. 대부분의 미생물은 pH 5.5-8.5의 범위에서 오염물의 분해가 가능하며, 일부만이 산성과 알칼리성 조건에서 활성화된다. Electrokinetic 주입시에 발생하는 양극과 음극에서의 H^+이온과 OH^-이온은 시료의 pH를 변화시키게 되므로 electrokinetic 주입 시에 pH조절은 필수적이라 할 수 있다. 따라서 pH 순환의 영향을 살펴보기 위하여 각 시료의 set1과 set2는 pH를 조절한 상태에서 두 가지 주입농도를 선택하여 실시하였다. 양극(+)과 음극(-)수조의 상호순환시스템은 1L의 수조용량에 대해 40ml/min의 순환속도를 적용하였다. 두 가지 주입용액의 농도는 탄소와 질소의 비율을 10:1로 가정하고, Anonym(1996), Berry and Burton(1997), Demque(1997) 등이 제시한 일반적인 디젤의 오염 범위 5,000~15,000mg/kg를 고려하여 NH_4OH를 3,200mg/L(set1)과 1,600mg/L(set2) 그리고 H_2SO_4를 480mg/L(set1)과 240mg/L(set2)로 결정하였다. 또 pH를 조절하지 않은 경우의 주입분포를 파악하기 위해 각 시료의 set3은 set1과 동일한 초기농도 3,200mg/L의 NH_4OH와 480mg/L의 H_2SO_4로 전극수조의 전해질을 순환시키지 않고 실시하였다.

<표 1> Kaolinite properties used in this test

Initial Water content(%)	Liquid Limit (%)	Plastic Index (%)	Specific Gravity	Passing#200 Sieve (%)	Organic Content (%)	pH at w=400%	Unified Soil Classification
48%	38.3	10.5	2.5	98.6	10.3	7.4	CL

<표 2> Sand properties used in this test

Initial Water content(%)	Effective Grain Size (D_{10})	Uniformity Coefficient (C_u)	Initial Dry Density (g/cm^3)	Initial Porosity (%)	Specific Gravity	pH at w=400%	Unified Soil Classification
20	0.12	1.25	1.5	47.3	2.6	9.4	SP

실험에서의 모든 물은 이온제거장치와 탈기장치를 통해 공급된 초순수를 사용하였다.

이온의 이동속도는 전압경사에 비례하므로 17일간의 실험동안 전압은 시료 48cm에 60V로 일정하게 유지하는 일정전압조건을 선택하였다. 실험종료 후 시료의 pH는 KS F 2103-88(98)에 근거하여 측정하였다. 본 실험의 조건들을 <표 3>에 간략하게 제시하였다.

<표 3> Summary of experimental conditions

Test No.	Set No.	Soil Type	Initial Concentration (mg/L)		pH Control (Circulation)	Voltage (V)	E/K Duration (days)
			NH_4OH	H_2SO_4			
EKIN-K	Set1	Kaolin	3200	480	Yes	60	17
	Set2		1600	240	Yes		
	Set3		3200	480	No		
EKIN-S	Set1	Sand	3200	480	Yes		
	Set2		1600	240	Yes		
	Set3		3200	480	No		

4. 실험결과 및 분석

양쪽 전극수조를 순환시킨 실험의 경우 양 극수조의 pH가 대략적으로 pH 7의 값에 수렴하였고, 실험종료 후 실시한 시료의 pH는 set1과 set2에서 카올리나이트와 모래시료 모두 시료의 초기값과 거의 동일한 pH 7.4와 pH 9.1-9.2의 값을 보였다. 순환을 실시하지 않은 set3의 경우 카올린에서는 pH 5.3과 pH 8.9까지 변화하였고, 모래의 경우는 pH 3.4와 pH 9까지 변화하였다(<그림 3>, <그림 4>).

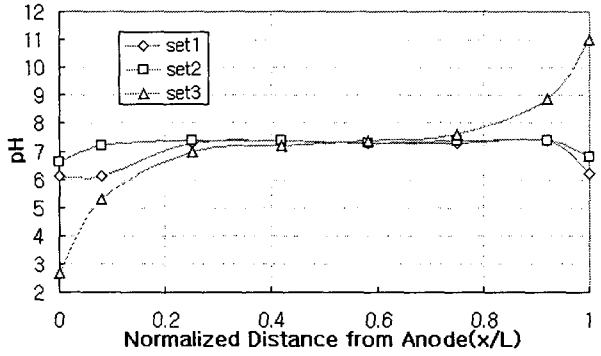
<그림 5>-<그림 8>은 각 시료에서의 암모늄과 황산염이온의 분포를 보이며, <그림 9>과 <그림 10>에서는 이온별 농도분포를 제시하였다.

희석된 용액에서 암모늄과 황산염이온의 이동성은 각각 66(cm/day)/(v/cm), 74(cm/day)/(v/cm)로 황산염이온이 암모늄이온보다 더 빠르게 이동한다(Rabbi, 1997). <그림 5>에서 양극으로부터 주입된 암모늄이온은 412시간 후 음극부까지 이동한 상태이지만 균일한 이온분포를 나타내지는 못하고 있다. 양이온인 암모늄이온의 경우 점토광물과의 흡착과 이온교환 그리고 이중층에서 전하의 분포에 기인한 전기장의 영향력이 이온의 이동에 영향을 주게되어 양극(+)부에서 높은 농도를 보이는 것으로 판단되며, 모래시료에 비해 표면특성이 큰 카올린시료에서 이러한 지체현상이 크게 나타났다. 또한 유기물 함량이 10.3%인 카올린과 유기물이 검출되지 않은 모래시료의 유기물 함량차이가 암모늄이온의 이동에 영향을 주는 것으로 판단된다. 어떤 흙에서 임의의 전압경사에 의해 이동한 이온은 일정시간이 경과한 후 평형상태에 이르게 될 것이며(Thevanayagam and Rishindran, 1998), 카올린시료의 경우 양극(+)부근에서 암모늄이온의 농도는 평형상태의 농도라고 할 수 있을 것이다. <그림 9>의 set1과 set2를 비교하면 양극

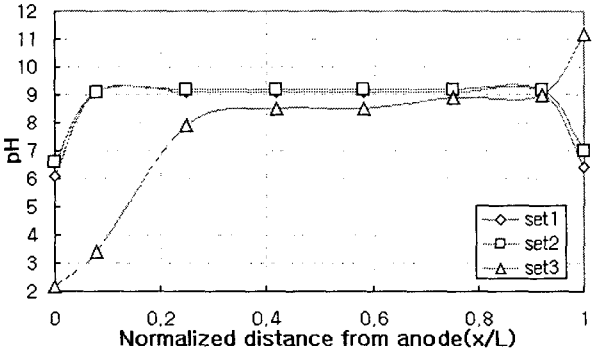
(+)부근에서 초기주입이온의 농도차가 최종 평형상태에서의 농도에 미치는 영향은 미비하다고 판단된다. 반면 시료의 중앙으로 갈수록 초기주입농도에 의한 최종이온농도의 차는 더욱 크게 나타났다. 따라서 이온의 초기주입농도는 평형상태에서의 농도보다 이온의 최종농도분포에 더 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

모래에서의 암모늄이온은 카올린에서보다 흡착특성이 적은 상태에서 큰 흐름유효단면적과 적은 굴곡도에 의해 빠르게 이동하여 음극부에서 더욱 높은 농도분포를 보이는 것으로 판단된다(<그림 6>).

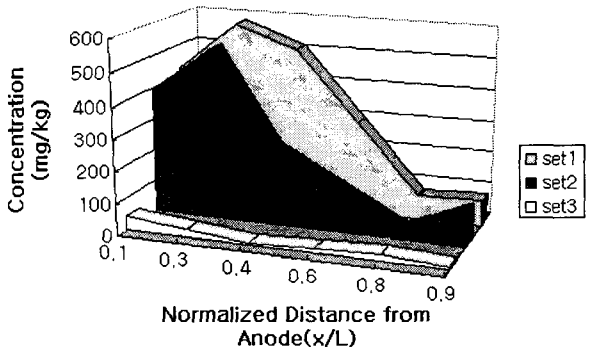
<그림 7>와 <그림 8>에서 황산염이온은 모래시료의 set3을 제외하고는 시료의 위치별 이온농도가 비교적 균일하게 주입되었다. 그러나 시료차이에 따른 황산염이온의 최종농도는 큰 차이를 보인다. Thevanayagam(1998)은 이온의 주입에서 흡착과 침전의 영향이 없다면 이온의 평형상태에서의 농도는 시료의 전도도의 증가에 의해 증가한다고 했다. 일반적인 시료의 전도도 차이는 입자구조와 이중층의 차이에 의하고, 모래와 점토의 전도도 차이는 확산이중층의 존재에 기인한다(Fukue et al., 1999).



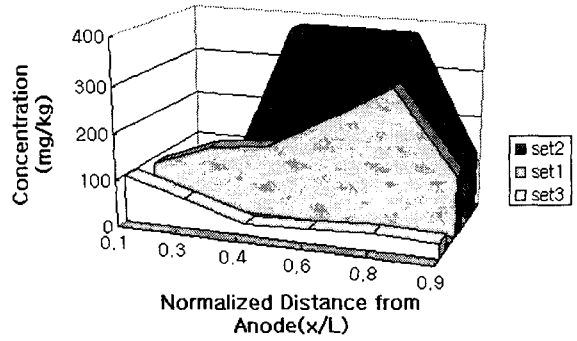
<그림 3> pH distribution in soil after E/K injection test; EKIN-K



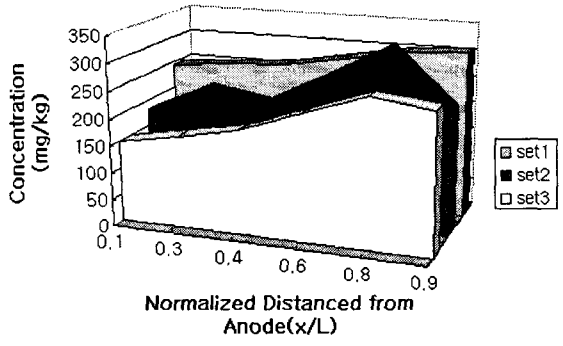
<그림 4> pH distribution in soil after E/K injection test; EKIN-S



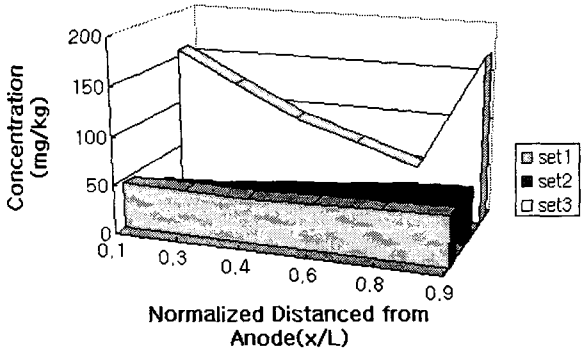
<그림 5> Ammonium Concentration across kaolinite



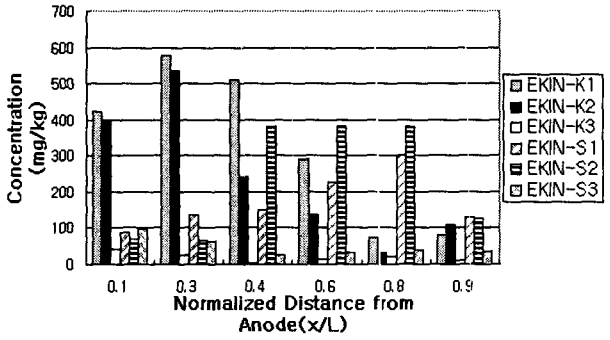
<그림 6> Ammonium Concentration across Sand



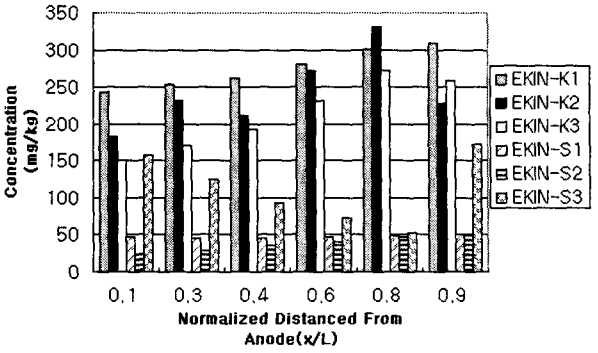
<그림 7> Sulfate Concentration across Kaolinite



<그림 8> Sulfate Concentration across sand



<그림 9> Ammonium Distribution



<그림 10> Sulfate Distribution

본 실험의 결과에 근거하여 주입이온이 음이온인 경우 점토표면과 유기물에 의한 흡착특성에 영향을 크게 받지 않을 것이므로 이온의 최종농도에는 시료의 종류에 따른 이중층의 영향이 가장 큰 것으로 판단된다(<그림 10>).

특히 pH를 조절하지 않은 경우 암모늄이온은 두 시료 모두에서 매우 낮은 농도분포를 보여 암모늄이온의 주입 시 미생물의 오염물 분해를 위해서뿐만 아니라 이온주입을 위해서도 pH조절이 필수적임을 알 수 있다(<그림 9>). 이와 같은 분포원인은 양극(+)수조에서의 암모늄이온과 전기분해에 의해 발생한 H^+이온과의 반응에 의한 암모늄이온 자체의 감소로 판단된다. 또 Alshawabkeh(1996)은 두 가지 이온이 동시에 이동할 경우 이온의 이동속도는 주된 이온의 이동에 의해 다른 이온의 이동이 지체되는 영향을 받는다고 하였고, 본 실험의 set3에서도 양극(+)에서 발생한 H^+ 이온의 이동에 의해 암모늄이온의 이동력이 약해진 영향도 포함된 것으로 판단된다. 반면에 pH를 조절하지 않은 황산염이온의 주입분포는 카올린의 경우 동일한 농도의 set1과 거의 유사한 농도분포를 보이지만 set1보다 균일하게 주입되지 않았다. 모래에서는 set3의 농도가 오히려 set1의 농도보다 높은 이온이동분포를 보여 pH조절이 음이온인 황산염이온 이동에 미치는 영향은 시료에 따라 다른 특성을 보임을 알 수 있다(<그림 10>).

5. 결 론

1. 암모늄이온의 이동은 점토광물의 흡착과 이온교환, 이중층에서 전하의 분포에 기인한 전기장의 영향력, 유기물 함량 등의 표면특성이 큰 카올린에서 모래시료에 비해 영향을 크게 받았다.
2. 황산염이온의 주입분포는 흙입자 표면과의 상호작용에 의한 주입지체현상은 미비하며, 카올린과 모래시료에서 시료의 전기적 전도특성 차이로 대표되는 이중층의 영향이 시료별 황산염이온의 최종이온분포 차이를 유발한 것으로 판단된다.
3. pH를 조절하지 않은 경우 암모늄이온의 주입은 매우 낮은 농도분포를 보이며, 황산염이온은 시료에 따라 pH를 조절한 경우보다 조금 낮거나 오히려 높은 농도분포를 보였다. 결국 주입이온의 극성과 시료에 따라 pH조절은 다른 영향을 미쳤다.

참고문헌

1. Acar, Y. B., and Alshawabkeh, A. N.(1996). "Electrokinetic remediation. II: Theoretical model." J. of Geotechnical Engineering, Vol. 122, No. 3, 186-196.
2. Charbeneau, R. J., Bedient, P. B., Loehr, R. C.(1992). "Groundwater remediation",. TECHNOMIC
3. Lee, S. Y.(1998). "Development of Electro-Enhanced, Passive Biotreatment Wall(Zone) for Cleanup of Petroleum Hydrocarbons around Contaminated Oil Pits", Environ. Sci., Oak Ridge National Lab.
4. Thevanayagam, S., and Rishindran, T. (1998). "Injection of nutrient and TEAs in clayey soils using electrokinetics." J. of Geotechnical and Geoenvironmental Eng., ASCE, Vol. 124, No. 4, pp.330-338.